



# AUSLEGESCHRIFT 1131 641

C 17224 IVc/8n

ANMELDETAG: 21. JULI 1958

BEKANNTMACHUNG  
DER ANMELDUNG  
UND AUSGABE DER  
AUSLEGESCHRIFT: 20. JUNI 1962

## 1

In dem Gewerbe des Zeugdrucks ist seit langer Zeit bekannt, zur Bildung unlöslicher Azofarbstoffe auf Cellulosefasern Lösungen zu verwenden, welche einerseits Diazoaminoverbindungen, abgeleitet von aromatischen Aminen, die frei sind von löslich machenden Gruppen, andererseits Kupplungskomponenten enthalten. Diese Lösungen können durch einfaches Mischen mit einem Verdickungsmittel direkt verwendet werden. Da diese Lösungen alle für die Herstellung von Druckpasten notwendigen Bestandteile enthielten, waren dieselben leicht verwendbar. Eine totale Hydrolyse und infolgedessen ein vollständiges Ausfärben konnte nur durch Dämpfen des bedruckten Gewebes mittels der Dämpfe einer organischen Säure, im allgemeinen von Essigsäure oder von Ameisensäure, oder durch Durchziehen des Gewebes durch ein Bad dieser Säuren erreicht werden.

Seit einigen Jahren bringen die Zeugdrucktechniker für die Bildung unlöslicher Azofarbstoffe auf den Fasern vorzugsweise die sogenannte neutrale Entwicklungstechnik zur Anwendung. Diese Technik besteht in der Verwendung besonderer Diaziaminoverbindungen, welche, wenn sie mittels leicht alkalischer Druckpasten aufgebracht werden in neutralem Wasserdampf mit einer Temperatur von 100 bis 102°C leicht hydrolysiert werden können. Unter diesen Verhältnissen findet eine praktisch quantitative Bildung der unlöslichen Azofarbstoffe statt, wobei die Leichtigkeit der Hydrolyse gewisse Schwierigkeiten bezüglich der Lagerfähigkeit hervorgerufen hat.

Diese konnten durch Verwendung von Diazoaminoverbindungen, erhalten durch Kondensation des Diazoderivats eines von wasserlöslich machenden Gruppen freien Benzolamins mit einem sekundären Amin, welches mindestens eine löslich machende saure Gruppe enthält, überwunden werden.

Zubereitungen, die unter anderem eine Diazoaminoverbindung der beschriebenen Art, Kupplungskomponente, Wasser, Ätzalkali, Lösungsmittel und Verdickungsmittel enthalten, sind z. B. aus der USA.-Patentschrift 2 058 418 bekannt.

Um die beschriebenen Diazoaminoverbindungen nach ihrer Herstellung zu isolieren, ist es bisher üblich, dieselben entweder durch beträchtliche Mengen eines Ätzalkali und eines Alkalichlorids auszusalzen oder die Herstellungslösung einer Zerstäubung zu unterwerfen. Diese Verfahren ergeben ein kristallines Produkt mit starken Anteilen an Chlorid und insbesondere eines Alkalikarbonats. Das Alkalichlorid röhrt von der Neutralisation der bei der Diazotierung verwendeten Salzsäure her. Die Gegenwart des Karbonats erklärt sich aus dem Umstand, daß das-

Verfahren zur Herstellung  
beständiger, für den Zeugdruck  
verwendbarer, eine Diazoaminoverbindung  
und eine Kupplungskomponente  
enthaltender Lösungen

## Anmelder:

Compagnie Française des Matières  
Colorantes,  
Saint Denis (Frankreich)

Vertreter: Dr. M. Eule, Patentanwalt,  
München 13, Kurfürstenplatz 2

## Beanspruchte Priorität:

Frankreich vom 23. Juli 1957 und 4. März 1958  
(Nr. 743 905 und Nr. 759 616)

Pierre Petitcolas, Rouen,  
und André Paul Richard,  
Les Authieux sur le Port St. Quen-Oissel  
(Frankreich),  
sind als Erfinder genannt worden

## 2

selbe für die Kondensation des Diazoderivats mit dem stabilisierenden Amin verwendet wird. Diese Alkalosalze setzen die Färbeleistung ganz merklich herab.

Es wurde nun gefunden, daß es wider alle Erwartung möglich ist, Lösungen zu bekommen, die für die neutrale Entwicklung verwendbar und bei gewöhnlicher Temperatur äußerst lagerbeständig sind und die, da sie praktisch frei von Mineralsalzen sind, eine wesentlich bessere färberische Ausbeute zeigen als die bekannten Zubereitungen. Man erhält sie, wenn man erfindungsgemäß einem Gemisch, welches im wesentlichen aus einer Diazoaminoverbindung, erhalten durch die Kondensation eines diazotierten, von löslich machenden Gruppen freien Benzolamins mit einem sekundären, mindestens eine löslich machende saure Gruppe enthaltenden Amin, Ätzalkali und Mineralsalzen besteht, eine Kupplungskomponente, Wasser, ein mit Wasser mischbares Lösungsmittel und gegebenenfalls Ätzalkali und/oder

ein flüchtiges Amin hinzusetzt und die gebildete weniger dichte Schicht, welche die Diazoaminoverbindung sowie die Kupplungskomponente enthält, von der dichteren Schicht, welche die Mineralsalze enthält, z. B. durch Dekantieren oder Zentrifugieren, trennt.

Als von löslich macheenden Gruppen freie Benzolamine werden z. B. angeführt: p-Toluidin, 1-Amino-2-methyl-4-chlorbenzol, 1-Amino-2-methyl-5-chlorbenzol, 1-Amino-2-methyl-4,5-dichlorbenzol, 1-Amino-2-methoxy-5-chlorbenzol, 1-Amino-2-methyl-5-dimethylsulfonamidobenzol, 1-Amino-2-methoxy-5-diäthylsulfonamidobenzol, 1-Amino-2-methoxy-5-nitrobenzol, 4-N-Phenylamino-1-aminobenzol, 4'-Methoxy-4-Phenylamino-1-aminobenzol.

Die die Stabilisatoren bildenden sekundären Amine können beispielsweise sein das Sarcosin und die N-monosubstituierten Derivate der Anthranilsäure, wie z. B. 2-Carboxyphenylglycin, 4,6-Dichlor-2-carboxyphenylglycin, Oxyäthylamino-5-brombenzoësäure, 5-Sulfo-2-äthylaminobenzoësäure, 5-Sulfo-2-isopropylaminobenzoësäure.

Die erfundungsgemäß hergestellten Lösungen sind also wäßrige Lösungen, welche außer der Diazoaminoverbindung eine Kupplungskomponente, ein Ätzalkali, ein mit Wasser mischbares Lösungsmittel und gegebenenfalls ein flüchtiges Amin enthalten.

Die bei dem erfundungsgemäßen Verfahren verwendbaren Lösungsmittel sind beispielsweise Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Propylenglykol, Thiodiglykol, die Monoäthyl-, Monomethyl- und Monobutyläther des Äthylen- und des Diäthylenglykols oder Dioxan.

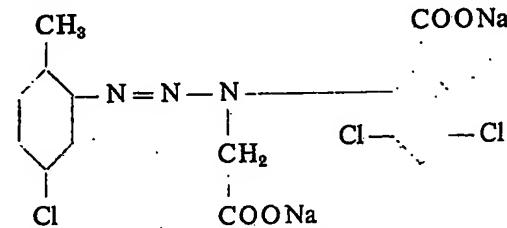
Diese Lösungen müssen so konzentriert als möglich hergestellt werden, so daß der Gehalt an freiem Ätzalkali genügt, um eine richtige Aufbewahrung zu gewährleisten. Der Ätzalkaligehalt darf jedoch nicht zu hoch sein, denn ein Alkaliüberschuß würde die Färbeleistung in ganz erheblichen Ausmaßen herabsetzen. Man kann die Alkalinität noch erhöhen und damit die Möglichkeiten der Aufbewahrung erweitern, wenn man kleine Mengen flüchtiger Amine von mittlerem Molekulargewicht, wie Diäthylaminoäthan, Di- und Triäthanolamin oder Piperidin, einverleibt. Die Gegenwart dieser Amine behindert die Entwicklung der Farbe nicht im geringsten, denn sie werden beim Dämpfen abgeführt. Verwendet man schließlich eine Mindestmenge an Wasser und als Lösungsmittel, das mit dem Wasser mischbar ist, einen Alkohol von mittlerem Molekulargewicht, z. B. den Monoäthyläther des Glykols, Diäthylenglykol oder Thiodiglykol, dann werden die Gefahren der Hydrolyse der Diazoaminoverbindung noch weiter herabgesetzt.

Die bei der Herstellung der Diazoaminoverbindung erhaltene Paste bzw. das dabei erhaltene Pulver wird daher mit der Kupplungskomponente in der geringstmöglichen Menge an Wasser und dem Lösungsmittel, dem Ätzalkali und gegebenenfalls einem flüchtigen Amin vermischt. Nach dem Rühren läßt man die Flüssigkeit sich absetzen, wobei sich zwei Schichten bilden, eine untere wäßrige, welche den größeren Teil des Alkalikarbonats sowie des Alkalichlorids enthält, und eine obere auf der Basis des Lösungsmittels, welche den größeren Teil des Ätzalkalis, die Diazoaminoverbindung, die Kupplungskomponente und gegebenenfalls das flüchtige Amin enthält. Die obere Schicht kann direkt für die Herstellung der Druckpasten verwendet werden. Man kann das

gleiche Ergebnis auch durch Ausschleudern erreichen. Bei den auf diese Weise hergestellten Lösungen der Diazoaminoverbindungen ist die Färbeleistung deutlich höher als bei den Lösungen der Diazoaminoverbindungen, welche durch Aussalzen und Trocknen oder durch Zerstäuben isoliert werden, und zwar bei gleicher Konzentration an wirksamen Bestandteilen.

### Beispiel 1

240 Teile eines Pulvers mit einem Gehalt von etwa 77% einer Diazoaminoverbindung, hergestellt durch Diazotieren von 1-Amino-2-methyl-5-chlorbenzol und Kondensation mit 4,6-Dichlor-2-carboxyphenylglycin, entsprechend der Formel



(Molekulargewicht: 460,5), 10% Natriumchlorid, 3% freien Ätznatrons und 7% Natriumkarbonat werden vermischt mit 124 Teilen des o-Phenetidids der 2-Oxy-3-carboxynaphthalinsäure. Das Gemisch wird unter Rühren in eine Lösung aus 80 Teilen einer Natronlauge von 35° Bé, 50 Teilen Diäthylaminoäthan, 300 Raumteilen Monoäthylglykol und 180 Teilen Wasser eingeführt. Nach einigen Stunden Rührens, und wenn alles völlig in Lösung gegangen ist, läßt man dekantieren oder bringt das Gemisch in die Zentrifuge. Der dichtere Teil besteht aus 80 Teilen und enthält praktisch nur Kochsalz, Natriumcarbonat und eine geringe Menge freien Ätznatrons, aber keine Diazoaminoverbindung und des Arylid. Die obere völlig gebrauchsfertige Schicht enthält 57 Teile 1-Amino-2-methyl-5-chlorbenzol als Diazoaminoverbindung sowie 124 Teile des o-Phenetidids der 2-Oxy-3-carboxynaphthalinsäure. Man röhrt 150 Teile dieser Lösung mit 700 Teilen eines Verdickungsmittels mit 6% Tragantstärke, zweckmäßigerweise mit Ätznatron neutralisiert, und 150 Teilen Wasser an. Man bedruckt ein Baumwollgewebe, trocknet und dämpft dasselbe im Verlauf von 3 bis 4 Minuten in neutralem Dampf oder in 10 bis 20 Sekunden in Essigsäure-Ameisensäure-Dämpfen. Nach dem Seifen bei Siedetemperatur in einem Bade, welches je Liter 2 g Marseiller Seife und 2 g Natriumcarbonat enthält, Spülen und Trocknen erhält man eine scharlachrote Färbung von ausgezeichneten Echtheitseigenschaften. Man gelangt zu dem gleichen Färbeergebnis, wenn man eine Lösung verwendet, bei deren Herstellung die gleichen Elemente mit Ausnahme des Diäthylaminoäthans verwendet wurden.

### Beispiel 2

60 Man verwendet 452 Teile einer Paste der im Beispiel 1 beschriebenen aus der Herstellung der Diazoaminoverbindung, erhalten durch einfaches Filtrieren, ohne Ausschleudern oder Trocknen, mit einem Gehalt von 12,3% der Base vom Molekulargewicht 141,5 und 8% an Ätznatron. Diese Paste wird gleichzeitig mit 124 Teilen des o-Toluidids der 2-Oxy-3-carboxynaphthalinsäure in 270 Teile Monoäthylglykol, 40 Teile Diäthylaminoäthan und 100 Teile

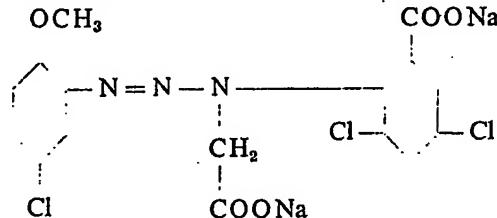
Wasser eingerührt. Nach 1 stündigem Rühren schleudert man die ausgefällten Natriumcarbo natkristalle aus und unterwirft die erhaltene Lösung dem Dekantieren. Die untere, praktisch mit Natriumcarbonat gesättigte Schicht enthält 6 Teile Ätnatron. Die Diazoaminoverbindung sowie das Arylid befinden sich völlig innerhalb der Lösungsmittelschicht. Die obere Schicht stellt 900 Teile einer gebrauchsfertigen Lösung dar. Man verröhrt 150 Teile dieser Lösung mit 700 Teilen eines Verdickungsmittels mit 6% Tragantstärke und 150 Teilen Wasser und nimmt das Bedrucken des Gewebes, die Entwicklung des Farbstoffs sowie die abschließende Behandlung wie in dem vorhergehenden Beispiel vor. Man erhält dabei ein sehr lebhaftes glänzendes Rot. Nach 2monatiger Aufbewahrung bei einer Temperatur von 50°C gibt es praktisch kein Nachlassen der Färbeleistung. Man erhält die gleiche Färbung mit einer Lösung, die aus den gleichen Elementen, jedoch ohne das Diäthylaminoäthanol hergestellt wurde.

### Beispiel 3

Man löst 850 Teile der im Beispiel 2 verwendeten Paste gleichzeitig mit 170 Teilen Diacetoacetylolidin in einem Gemisch aus 600 Teilen Monoäthylglykol, 170 Teilen Diäthylaminoäthanol und 180 Teilen lauwarmen Wassers auf. Nach dem Auflösen lässt man dekantieren. Die untere Schicht von 100 Teilen ist mit Kochsalz und Natriumcarbonat gesättigt und enthält nur 6 Teile Ätnatron. Die obere Lösung ist dekantiert und gebrauchsfertig; sie umfasst 1800 Gewichtsteile. Man verröhrt 150 Teile der letzteren mit 700 Teilen einer neutralen Tragantstärkeverdickung und 150 Teilen Wasser, bedruckt das Gewebe, dämpft in neutralem Dampf und nimmt die üblichen abschließenden Behandlungen vor, wobei man einen sehr lebhaften und echten gelben Farbton erhält. Die Entwicklung in saurem Dampf geht schneller vor sich, und in 10 oder 20 Sekunden bereits erhält man die maximale Färbeleistung. Die gleiche Färbeleistung erhält man auch mit einer Lösung, die aus den gleichen Elementen, aber ohne das Diäthylaminoäthanol, hergestellt wurde.

### Beispiel 4

130 Teile eines Pulvers mit einem Gehalt von 70% einer Diazoaminoverbindung von der Formel



(Molekulargewicht: 476,5), 10% Natriumcarbonat, 2% Ätnatron und 8% Natriumchlorid werden mit 60 Teilen des m-Nitranilids der 2-Oxy-3-carboxy-naphthalinsäure vermischt. Dieses Gemisch wird allmählich in eine Lösung aus 270 Teilen Monoäthylglykol, 80 Teilen Diäthylaminoäthanol, 200 Teilen Wasser und 5 Teilen Natronlauge von 35° Bé eingeführt. Während des Auflösens werden zu dessen Vollendung 160 Teile Wasser hinzugesetzt. Man lässt dekantieren und trennt die obere Schicht ab. Das Bedrucken, die Entwicklung des Farbstoffs und die Fertigbehandlung werden wie in den vorhergehenden

Beispielen durchgeführt. Man erhält eine bordorote Färbung von guten Echtheitseigenschaften. Bei Abwesenheit des Diäthylaminoäthanol ist die Färbeleistung die gleiche.

5

### Beispiel 5

Man verwendet 200 Teile der Paste, isoliert durch Filtrieren der Lösung, erhalten bei der Herstellung der Diazoaminoverbindung nach Beispiel 4, mit 10 einem Gehalt der Diazoaminoverbindung vom Molekulargewicht 476,5 von 42% sowie 3% Ätnatron. Diese Paste wird gleichzeitig mit 54 Teilen des p-Chloranilids der 2-Oxy-3-carboxycarbazolsäure mit einer Lösung aus 60 Teilen Nartronlauge von 35° Bé, 200 Teilen Wasser, 80 Teilen Diäthylaminoäthanol, 250 Teilen Monoäthylglykol und 60 Teilen 15%iger Natriumchromatlösung verröhrt. Das Auflösen wird durch den Zusatz von etwa 150 Teilen Wasser vollen det. Man lässt dekantieren und trennt die obere 15 Schicht ab. Die erhaltene Lösung ist sehr lagerbeständig und verträgt eine Temperatur von 50 bis 55°C mehrere Monate hindurch ohne merkliche Veränderung. Verwendet man die Lösung für das Bedrucken von Baumwolle, wie es in den vorhergehenden Beispielen beschrieben wurde, dann erhält man einen braunen Farbton von ausgezeichneten Echtheitseigenschaften. Läßt man das Diäthylaminoäthanol in Fortfall kommen, dann ist die Färbeleistung die gleiche.

30

35

### Beispiel 6

Man stellt ein Gemisch her von 204 Teilen des Produkts der Kondensation des Diazoderivats von 1-Amino-2-methoxy-5-diäthylsulfonamidobenzol mit 35 1-Carboxy-2-oxyäthylamino-5-brombenzol, mit einem Gehalt von 82% einer Diazoaminoverbindung der Formel

40

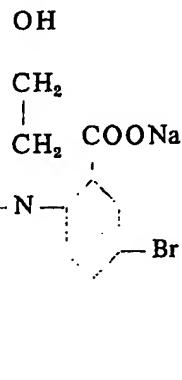
45

50

55

60

65

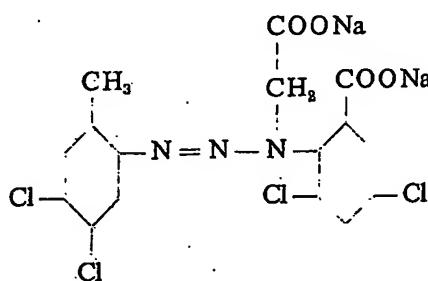


(Molekulargewicht: 551) und 8% Natriumcarbonat, mit 120 Teilen des 3'-Chlor-4',6'-dimethoxyanilids der 2-Oxy-3-carboxynaphthalinsäure. Dieses Gemisch wird unter Röhren aufgelöst in 270 Teilen Monoäthylglykol, 100 Teilen Natronlauge von 35° Bé, 80 Teilen Diäthylaminoäthanol und 160 Teilen warmen Wassers. Man lässt die Lösung einige Stunden lang stehen. Die untere dekantierte Schicht wird abgezogen; sie stellt 70 Teile dar und enthält nur Natriumcarbonat sowie etwa 4 Teile Ätnatron und keine Kupplungselemente, welche völlig in der oberen Schicht auf der Basis des Lösungsmittels verbleiben. 30 Teile dieser Lösung werden mit 700 Teilen eines Verdickungsmittels mit 6% Tragantstärke sowie 300 Teilen Wasser verröhrt. Man drückt auf Baumwollgewebe, trocknet und dämpft bei 100 bis 102°C

auf die Dauer von 3 bis 4 Minuten in neutralem Dampf, worauf das Gewebe der üblichen abschließenden Behandlung unterworfen wird. Man erhält dabei einen bläulichrosa Farbton von ausgezeichneten Echtheitseigenschaften. Bei Fortfall des Diäthylaminoäthanols ist die Färbeleistung die gleiche.

### Beispiel 7

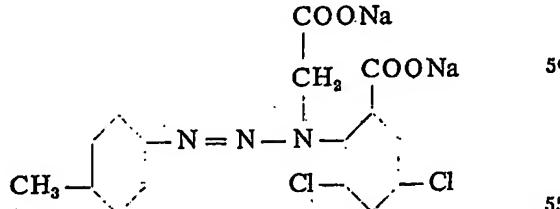
Diazotiert man unter den üblichen Bedingungen 1-Amino-2-methyl-4,5-dichlorbenzol und kondensiert dann in alkalischerem Medium mit 2-Carboxy-4,6-dichlorphenylglycin, dann erhält man eine Diazoaminoverbindung von der Formel:



115 Teile dieses Kondensationsprodukts mit einem Gehalt von 80% der Diazoaminoverbindung mit einem Molekulargewicht von 495 werden gleichzeitig mit 60 Teilen des o-Phenetidids der 2-Oxy-3-carboxynaphthalinsäure in ein Gemisch aus 150 Teilen Monoäthylglykol, 40 Teilen Diäthylaminoäthanol und 35 Teilen Natronlauge von 35° Bé eingeführt. Man vollendet die Auflösung durch Rühren und den Zusatz von 100 Teilen Wasser. Man läßt dekantieren und isoliert die obere Schicht. Nach dem Verfahren der vorhergehenden Beispiele bereitet man eine Druckpaste, welche auf 1000 Teilen Paste 150 Teile dieser Lösung enthält. Beim Zeugdruck erhält man einen lebhaften scharlachroten Farbton von ausgezeichneten Echtheitseigenschaften. Bei Fortfall des Diäthylaminoäthanols gelangt man zu dem gleichen Färbungsergebnis.

### Beispiel 8

Nach den bekannten Verfahren stellt man eine 45 Diazoaminoverbindung der nachstehenden Formel her:

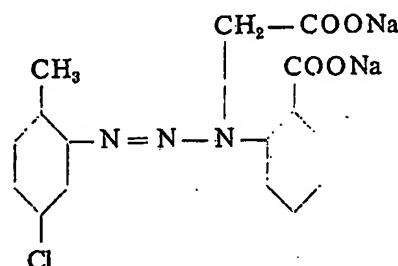


90 Teile des Kondensationsprodukts mit einem Gehalt von 75% der Diazoaminoverbindung mit einem Molekulargewicht von 426 und 60 Teile des p-Chloranilids der 2-Oxy-3-carboxycarbazolsäure 60 werden in einem Gemisch aus 160 Teilen Diäthyl-

glykol, 80 Teilen Natronlauge von 35° Bé, 6 Teilen Natriumbichromat und 50 Teilen Wasser aufgelöst. Man läßt dekantieren und trennt die obere Schicht ab. Man erhält eine Lösung, welche gestattet, durch die Technik der Entwicklung in neutralem oder saurem Dampf auf Baumwoll- oder Stapelfasergewebe sehr schöne braunrote Farbtöne zu erhalten.

### Beispiel 9

10 210 Teile des Produkts aus der Herstellung der Diazoaminoverbindung von der Formel



15 mit einem Gehalt von 75% der Diazoaminoverbindung (Molekulargewicht: 391,5), 10% Natriumcarbonat, 5% Natriumchlorid sowie 3% freien Ätznatrons werden mit 124 Teilen des o-Phenetidids der 2-Oxy-3-carboxynaphthalinsäure vermischt. Diesem Gemisch wird in kleinen Teilmengen und unter Rühren 300 Teilen Monoäthylglykol, 40 Teilen Diäthylaminoäthanol, 210 Teilen Natronlauge von 35° Bé und 50 Teilen Wasser hinzugesetzt. Man läßt dekantieren und gewinnt die obere Schicht. Mit der erhaltenen, zum Zeugdruck fertigen Lösung kann man nach den bekannten Verfahren der neutralen Dämpfung sehr schöne und echte scharlachrote Farbtöne erhalten. Unterläßt man den Zusatz von Diäthylaminoäthanol, dann bleibt die Färbeleistung die gleiche.

### PATENTANSPRUCH.

Verfahren zur Herstellung beständiger, für den Zeugdruck verwendbarer, eine Diazoaminoverbindung und eine Kupplungskomponente enthaltender Lösungen, dadurch gekennzeichnet, daß man einem Gemisch, welches im wesentlichen aus einer Diazoaminoverbindung, erhalten durch Kondensation eines diazotierten, von löslich machenden Gruppen freien Benzolamins mit einem sekundären, mindestens eine löslich machende saure Gruppe enthaltenden Amin, Ätzalkali und Mineralsalzen besteht, eine Kupplungskomponente, Wasser, ein mit Wasser mischbares Lösungsmittel und gegebenenfalls Ätzalkali und/oder ein flüchtiges Amin zusetzt und die gebildete weniger dichte Schicht, welche die Diazoaminoverbindung sowie die Kupplungskomponente enthält, von der dichteren Schicht, welche die Mineralsalze enthält, trennt.

In Betracht gezogene Druckschriften:  
USA.-Patentschriften Nr. 2 058 418, 2 078 388.